



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09C 1/62, 3/10	A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日	WO96/38506 1996年12月5日(05.12.96)
---------------------------------	----	-------------------------------	------------------------------------

(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 (30) 优先権データ 特願平7/131828 1995年5月30日(30.05.95) JP	PCT/JP96/01450 1996年5月29日(29.05.96)	(81) 指定国 添付公開書類	CN, DE, JP, KR, US. 国際調査報告書
---	--	------------------------	--------------------------------

(54) Title : NOVEL RESIN-COATED METALLIC PIGMENT AND METALLIC COATING MATERIAL CONTAINING THE PIGMENT

(54) 発明の名称 新規な樹脂被覆金属顔料およびそれを用いたメタリック塗料

(57) Abstract

A resin-coated metallic pigment which is prepared by using (A) at least one member selected from among radical-polymerizable unsaturated carboxylic acids, mono- and di-esters of phosphoric acid and phosphonic acid each having a radical-polymerizable double bond and coupling agents each having a radical-polymerizable double bond, (B) a monomer having three or more radical-polymerizable double bonds and (C) a polymerization initiator according to a process characterised by treating a metallic pigment with the component (A) and thereafter forming a resin layer on the surface of the resulting pigment by gradually adding at least one of the components (B) and (C) to cause polymerization and which is excellent in weathering resistance, chemical resistance, gloss and storage stability in aqueous coating materials and permits the formation of a metallic finish; and a metallic coating material containing the resin-coated metallic pigment.

(57) 要約

(A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸及び／またはラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸モノまたはジェステル及び／またはラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも1種と、(B) ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体と、(C) 重合開始剤とを用い、先ず、(A) を添加して金属顔料を処理した後に、(B) と(C) の少なくとも一方を徐々に追加添加して重合した樹脂層を表面に形成させた耐候性、耐薬品性、及び光沢性に優れ、かつ水性塗料中での貯蔵安定性にも優れたメタリック塗膜を与える樹脂被覆金属顔料、及び、該樹脂被覆金属顔料を用いたメタリック塗料。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL アルベニア	DE ドイツ	LI リヒテンシティン	PL ポーランド
AM アルメニア	DK 韓国	LC セントルシア	PT ポルトガル
AT オーストリア	EES ニーストニア	LK スリランカ	RO ルーマニア
AU オーストラリア	ESI スペイン	LR スリベニア	RU ロシヤ連邦
AZ アゼルバイジャン	FIR フィンランド	LS リレントニア	SSE ローランド
BA ブスニア・ヘルツェゴビナ	FRR フランス	LT リトアニア	SSG スウェーデン
BB ベルバドス	GAB ガボン	LUV ルクセンブルグ	SSI スンガガボール
BE ベルギー	GBB イギリス	LV ラトヴィア	SKN スロバキア
BFG ブルガニア・ファソ	GEN グルジア	MC モナコ	SNK セネガル
BG ブルガリア	GRG ギニア	MD モルドバ共和国	SDS スウェーデン
BR ベナン	HGR ギリシャ	MG マダガスカル	TGJ チャゴス
BR ブラジル	HUE ハンガリー	MK マケドニア旧ユーゴスラ	TM タジキスタン
BY ベラルーシ	IEL アイルランド	ML マリ	TR トルコメニスタン
CAF カナダ	ISL イスラエル	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CCAF 中央アフリカ共和国	ITP イタリア	MR モーリタニア	UAG ウガンダ
CGH コンゴ	JP 日本	MW マラウイ	UGA アメリカ合衆国
CI コート・ジボアール	KEG ケニア	MX メキシコ	US アズベキスタン
CM カメルーン	KGP ケルギスタン	NE ニジニノヴゴロド	VN ヴィエトナム
CNA 中国	KPP 朝鮮民主主義人民共和国	NL オランダ	
CU キューバ	KRR 大韓民国	NO ノルウェー	
CZ チェコ共和国	KZ カザフスタン	NZ ニュー・ジーランド	

明細書

新規な樹脂被覆金属顔料およびそれを用いたメタリック塗料

5 技術分野

本発明は、新規な樹脂被覆金属顔料に関し、さらに詳しくは、塗料顔料として使用したとき、耐薬品性、光沢、耐候性に優れたメタリック塗膜を与え、かつ水性塗料中での貯蔵安定性に優れた樹脂被覆金属顔料に関するものである。また、上記樹脂被覆金属顔料、塗料用樹脂、及び稀釈剤からなる新規なメタリック塗料
10 に関するものであり、さらに詳しくは、耐薬品性、光沢、耐候性等に優れたメタリック塗膜を与え、かつ極めて貯蔵安定性に優れた塗料に関するものである。

背景技術

従来、メタリック塗料用、印刷インキ用、プラスチック練り込み用等に、メタリック感を重視する美粧効果を得る目的で金属顔料が使用されている。

15 ところが、従来の金属顔料を用いて得られた塗膜や樹脂成形品は、耐酸、耐アルカリ性等の耐薬品性および耐水性が十分でなく、また耐候性が劣るという欠点を有している。すなわち、経時的に塗面が変色したり光沢が低下するためにその使用用途が限定されており、耐薬品性、耐候性に優れており、かつ、貯蔵安定性にも優れた金属顔料の提供が強く望まれている。

20 この課題の改善策として、金属顔料成分に樹脂被覆を施す方法が提案されている。

アルミペーストをエチレン性不飽和モノマーを溶解させた有機溶剤中に分散させ、重合開始剤の共存下で加熱することにより、耐薬品性に優れる樹脂被覆アルミペーストが得られることが知られている（特開昭51-11818号公報）。

25 しかし、この方法によって製造される樹脂被覆アルミペーストは十分な耐薬品性を有しておらず、実用水準に達していない。

また、アルミペーストを有機溶媒中に分散し、まずはじめにラジカル重合性不飽和カルボン酸等を吸着させ、次いでラジカル重合性二重結合を3個以上有する单量体から生成される重合体によって表面被覆する方法が提案されている（特公

平1-49746号公報)。この方法では、十分な耐アルカリ性を実現するためには被覆樹脂単量体を相当量添加することが必要となり、このとき同時に光沢の低下をもたらし、メタリック感が著しく異なってしまうという問題点を有している。

5 また、特開平7-3185号公報には、シロキサン被覆とこのシロキサン被覆に共有結合した3次元架橋した合成樹脂被覆とで構成される金属顔料が記載されている。しかしながら、この金属顔料においても耐薬品性は十分とはいえないかった。

さらに、上記の樹脂被覆アルミペーストおよび樹脂被覆のないアルミペースト
10 を水性媒体中で使用した場合、水と反応して水素ガスを発生して金属光沢が大幅に低下する。また、水性塗料として使用する時は、ガス抜き等の対策が必要であった。

被覆樹脂膜の均一性、平滑性を向上させることを目的として、ラジカル重合性のモノマーとオリゴマーの共重合体により被覆する方法が提案されている(特開
15 昭64-40566号公報)。この方法でも上記のように水性塗料として使用した場合、水素ガスが多量に発生し、また、金属光沢が大幅に低下するため、貯蔵安定性に問題があった。

発明の開示

本発明者らは、このような従来の金属顔料の問題点を解決すべく鋭意研究を続
20 けた結果、ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有する
リン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、およびラジカル重合性二重結合
25 を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも一種に1分子中にラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体を重合開始剤と同時に連続追加添加するか、
もしくはラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体または重合開始剤のど
ちらか一方を連続追加添加して得られた共重合体によって金属顔料の表面を樹脂
被覆することにより、目的を達成し得る事実を見い出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、以下に既述するような態様を含むものである。

(1) (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、及び/または、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、及び/または、

ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも1種と、
(B) ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体と、(C) 重合開始剤とを用
い、先ず(A) を添加して金属顔料を処理した後、(B) と(C) の少なくとも一方を
徐々に追加添加して重合した樹脂層をその表面に形成させた樹脂被覆金属顔料、
5 (2) (B) のラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体として、ラジカル
重合性二重結合を3個有する単量体とラジカル重合性二重結合を4個以上有する
単量体を併用し、かつ該ラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体の量が
前記ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体全量に対して重量比で10
%～60%である第1の態様として記載の樹脂被覆金属顔料、
10 (3) 上記(B) と上記(C) の少なくとも一方を全重合時間の20%以上の時間を
かけて追加添加する第1～第2の態様として記載の樹脂被覆金属顔料、
15 (4) ラジカル重合性2重結合を4個以上有する単量体の官能基当たりの分子量
が30以上200以下である第1ないし第3の態様のいずれかとして記載の樹脂
被覆金属顔料、
15 (5) 耐アルカリ性が2.0以下である第1ないし第4の態様のいずれかとして
記載の樹脂被覆金属顔料、
20 (6) 第1ないし第5の態様のいずれかとして記載の樹脂被覆金属顔料を含有す
るメタリック塗料、
20 (7) (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、および/または、ラジカル重合性
二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、および/ま
たは、ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも
一種と、(B) ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体と、(C) 重合開始
剤とを用い、先ず、(A) を添加し金属顔料を処理した後、(B) と(C) の少なくとも
一方を徐々に追加添加することを特徴とする重合し樹脂層をその表面に形成し
25 た樹脂被覆金属顔料の製法。

発明を実施するための最良の形態

本発明による樹脂被覆金属顔料は、従来にない卓越した耐薬品性を示すとともに
に、原料の金属顔料の持つ光沢を維持し、かつ、優れた貯蔵安定性を有するもの
である。

本発明に使用される金属顔料として、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、及び／またはこれらの合金が含まれ、好ましい例としてアルミニウムを挙げることができる。その形状はフレーク状、球状、針状等の粒状である。金属顔料の好ましい粒度は用途により異なる。塗料用、印刷用としては、平均粒径が1～10
5 0 μ 程度が良く、プラスチック練り込み用としては、約1～200 μ 程度がよいが、特にこれらの範囲に限定されるものではない。

本発明におけるラジカル重合性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が含まれ、その一種または二種以上を混合して使用する。その使用量は該金属顔料の種類と特性、特にその表面積によって異
10 なるが、一般には金属顔料に対して0.01重量部から10重量部の間であり、更に好ましくは0.1重量部～5.0重量部である。0.01重量部未満では、発明の効果、即ち、耐アルカリ性や耐酸性などの耐薬品性が良好に発揮されず、また、重合性二重結合を3個以上有する单量体を金属顔料表面に重合する時、重合系がゲル化し、攪拌できなくなることがある。また、10重量部を越えて使用
15 しても耐薬品性等の効果に増大がない。

本発明におけるラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸エステルとして、リン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステルが用いられるが、その具体的な例としては、2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジ-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、トリ-2-メタクリロイロキシエチチルホスフェート、2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジ-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、トリ-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、2-メタクリロイロキシプロピルホスフェート、ビス(2-クロロエチル)ビニルホスホネート、ジアリルジブチルホスホノサクシネート等が挙げられ、その一種または二種以上を混合して使用する。

ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸エステルの中で、好ましいものとしてリン酸モノエステルを挙げることができる。これはリン酸基の持つOH基が2個あることにより、より強固にアルミニウム粒子表面に固定され

ることに起因すると推定される。より好ましいリン酸モノエステルとして、メタクリロイロキシ基およびアクロイロキシ基を有したモノエステルが挙げられ、例えば、2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、2-アクロイロキシエチルホスフェートが挙げられる。

5 その使用量は、金属顔料の種類と特性、特にその表面積によって異なるが、一般には該金属顔料100重量部に対して0.01重量部から30重量部の間である。更に好ましくは0.1重量部～20重量部である。0.01重量部未満では、本発明の効果、即ち、耐アルカリ性などの耐薬品性が良好に発揮されず、20重量部を越えて使用してもその効果の増大は期待できない。

10 本発明におけるラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

シランカップリング剤の例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメチシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス(β -メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。

15 チタネート系カップリング剤の例としては、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート等が挙げられる。

アルミニウム系カップリング剤の例としては、アセトアルコキアルミニウムジイソプロピレート、ジルコアルミネート等が挙げられる。

20 使用されるラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤の量は金属顔料の種類と特性、特に表面積によって異なるが、一般に金属顔料100重量部に対して0.01重量部から20重量部の間である。更に好ましくは、0.1重量部～10重量部の間である。0.01重量部未満では、発明の効果、即ち耐アルカリ性などの耐薬品性が良好に発揮されず、20重量部を越えて使用しても効果の増大がない。

25 一般に、金属顔料を処理する場合には、金属顔料自身と水との反応を防ぐために、不活性溶媒中の処理が望ましい。

ラジカル重合性不飽和カルボン酸、および／または、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸ホスホン酸モノまたはジエステルは、一般に、不活性溶剤に対する

る溶解度が高いため、比較的容易に均一分散が可能となり、耐薬品性・水系塗料中での貯蔵安定性低下を起こしにくく、好ましい。

本発明におけるラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体(B)としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタク
5 リレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールプロ
パンテトラアクリレート、ジートリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジ
ートリメチロールプロパンヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラア
クリレート、ジーペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げることができ、これらの1種又は2種以上混合し使用する。

10 ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体(B)の中でラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体としては、ジートリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジーペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい例として挙げられる。

本発明におけるラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体(B)の使用量
15 は、金属顔料の金属分100重量部に対して2重量部から50重量部の間であり、更に好ましくは、3重量部～40重量部である。2重量部未満では、発明の効果、即ち、耐薬品性が低下し、50重量部を越えると、効果の増大も期待できず、また、光輝性、光沢などのメタリック塗料としての基本特性が低下し実用に供し難い。

20 本発明の中でラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体(B)として、ラジカル重合性二重結合を3個有する単量体とラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体を併用すると本発明の効果が増大する。その割合はラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体(B)の総量に対して、ラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体が、重量比で10～60%であり、更に好ましくは20
25 %～50%である。ラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体を併用すると耐アルカリ性や耐酸性の耐薬品性が卓越した性能を示す。また、ラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体の官能基当たりの分子量が30以上200以下である場合、更にこの効果が増大するので好ましい。この理由は明らかでないが、高度に3次元架橋するためと考えられる。

本発明の効果を損なわない範囲で 1 分子中に重合性二重結合を 1 ないし 2 個有する单量体を使用しても良い。その例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができ、これらの 1 種又は 2 種以上を混合して使用する。その使用量は金属顔料の 100 重量部に対して 0.1 重量部から 1.0 重量部の間である。使用量が 1.0 重量部を越えると、発明の効果、即ち、得られる樹脂被覆金属顔料を使用しメタリック塗膜を作成した時、特性が低下し、又、金属顔料の耐熱安定性も低下し、実用に供し難い。本発明の樹脂被覆金属顔料は、先ず未処理の金属顔料を有機溶剤中に分散後、加温し、攪拌しながら(A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸モノまたはジエステル、およびラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種を添加し金属顔料の表面を処理をする。次に(B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する单量体と(C) 重合開始剤の少なくとも一方を徐々に連続的に追加しながら重合して、金属顔料表面に樹脂層を形成させることで得られる。

先ず未処理の金属顔料を有機溶剤に分散後、加温し、攪拌しながら(A) を添加して行う処理は、特に限定されないが有機溶剤中の金属顔料の重量濃度は 1 ~ 30 %で行うことが望ましい。1 %未満では均一な分散は得られるが、取り扱いの溶剂量が過大となりあとで取り除くための労力を要し好ましくない。30 %を越えると金属顔料の分散が不均一となりやすく好ましくない。なお、この処理は 40 °C ~ 150 °C の温度で、5 分 ~ 10 時間程度が好ましい。40 °C 未満では(B) の重合温度まで昇温するのに時間を要し、150 °C を越えると有機溶剤の蒸気の発火等に対する配慮を充分にしなければならず好ましくない。また、処理時間が 5 分未満では(A) の拡散が不充分となり易く、10 時間を越えても効果の増大は無く時間を要するのみで好ましくない。

次に(B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する单量体と(C) 重合開始剤の少なくとも一方を徐々に連続的に追加しながら重合して金属顔料表面に樹脂層を形成させる。本発明では(B) と(C) の少なくとも一方を連続的に追加添加することが肝要である。具体的には(B) と(C) 両方を徐々に、(C) を先に添加後(B) のみを徐々に、または(B) を先に添加後(C) のみを徐々に連続的に追加添加することであり、何れの方法を取ってもよい。本発明では、(B) と(C) の少なくとも一方を徐々に連続的に追加して重合することで金属表面に高度に三次元架橋した樹脂層が形成すると考えられる。重合温度は特に限定されないが 60°C ~ 150°C が好ましく、重合効率を高めるため窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下が望ましい。また、連続的に添加するには(B)、(C) を有機溶剤等に希釈し定量ポンプ等を用い一定速度でフィードすることが好ましく、フィード時間、すなわち、追加添加時間は重合時間の 20% 以上が好ましい。重合時間は特に限定されないが、2 時間 ~ 10 時間程度である。ここで、重合時間とは、(B) と(C) 両者が反応系中に同時に存在した時点から、(B) の未反応物が 1% 未満になるまでをいう。

フィード時間が重合時間の 20% 未満であると連続的に添加した効果が小さく好ましくない。また、反応時間を早めるためにはフィード時間は重合時間の 90% 以下が好ましく、更に反応時間を早め生産性を高めるためには、70% 以下にすることが望ましい。

本発明の樹脂被覆金属顔料は、処理前の金属顔料に比べて比表面積の増加は若干認められるが、従来法で得られた樹脂被覆金属顔料の増加に比べ大幅に小さく、吸油量が小さいのが特徴である。このことは、金属表面に形成した樹脂層が均一で、かつ高度に三次元架橋したためであると考えられ、本発明の樹脂被覆金属顔料を使用した塗膜の耐薬品性、光沢、耐候性等に優れた特性を示すものである。

本発明に於ける重合の際に使用される有機溶剤は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。

本発明に用いられる重合開始剤は、一般にラジカル発生剤として知られるものであり、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ビス-(4-

t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート等のパーオキサイド類、および 2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。使用される量は本発明では特に限定されないが、ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体 10
5 0 重量部に対して、0. 1 重量部～5 0 重量部程度である。

本発明の樹脂被覆金属顔料は塗料に使用した時の塗膜の耐アルカリ性が極めて優れた特性を示す。これは金属顔料表面が高度に三次元架橋した樹脂層で被覆されているため、アルカリが塗膜内に侵入しても金属顔料表面へ到達し難いためと考えられ、本発明の実施例に示した耐アルカリ性は 0. 01～2. 0 の値を示す。

10 本発明のメタリック塗料は、溶剤型塗料、水性塗料等として使用可能であり、主として 3 つの基本成分、即ち(a) 塗料用樹脂、(b) 樹脂被覆金属顔料、及び(c) 稀釈剤からなる。

溶剤型塗料の塗料用樹脂としては、従来メタリック塗料で用いられている塗料用樹脂の中の任意のものを用いることができる。その樹脂としては、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、セルロース系樹脂、エボキシ樹脂、フッ素樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし混合して用いてもよい。

溶剤型塗料に使用される樹脂被覆金属顔料は、塗料用樹脂 100 重量部に対して 0. 1 重量部～100 重量部であることが好ましく、更に 1 重量部～5 0 重量部用いることが好ましい。この樹脂被覆金属顔料が 0. 1 重量部未満であると、メタリック塗料として必要な金属光沢が不十分であり、また、100 重量部を越えて用いると、塗料中の金属顔料の量が多くなり過ぎて、塗装作業性が悪くなり、かつ、塗膜物性も劣り実用的でない。

25 溶剤型塗料での希釈剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系化合物、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエスチル類、メチルエチルケトン等のケトン類、トリクロロエチレン等の塩素化合物、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類が挙げられ、これらの希釈剤は単独または二種以上

混合して使用される。その組成は塗料用樹脂に対する溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性等を考慮して決定される。

塗料業界で一般に使用されている顔料、染料、潤滑剤、分散剤、色分れ防止剤、レベリング剤、スリップ剤、皮張り防止剤、ゲル化防止剤、消泡剤等の添加剤を
5 加えることができる。

本発明の顔料は水性塗料用樹脂を用いることにより水性塗料にも使用可能であるが、ここで水性塗料用樹脂とは、水溶性樹脂または水分散性樹脂であって、これらは単独または混合物であってもよい。その種類は目的、用途により千差万別であり、特に限定されるものではないが、一般にはアクリル系、アクリルーメラ
10 ミン系、ポリエステル系、ポリウレタン系等の水性塗料用樹脂が挙げられ、中でもアクリルーメラミン系が最も汎用的に使用されている。

水性塗料に使用される樹脂被覆金属顔料は、塗料用樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部～100 重量部である。特に 1 重量部～50 重量部用いることが好ましい。この樹脂被覆金属顔料が 0.1 重量部未満であると、メタリック塗料として必要な金属光沢が不十分であり、また、100 重量部を越えて用いると、塗料中の金属顔料の量が多くなり過ぎて、塗装作業性が悪くなり、かつ、塗膜物性も劣り実用的でない。
15

また、各種添加剤としては、例えば、分散剤、増粘剤、タレ防止剤、防カビ剤、紫外線吸収剤、成膜助剤、界面活性剤、その他の有機溶剤、水等、当該分野に於
20 いて通常使用され得るものであって、本発明に於ける効果を損なわないもの及び量であれば、添加しても差し支えない。

本発明におけるメタリック塗料は、溶剤型塗料、水性塗料以外にも汎用の塗料で使用可能であり、その例としては、粉体塗料等が挙げられる。

実施例

25 次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本実施例で用いる試験方法および測定方法を以下に詳述する。

(1) 評価用塗板の作製

樹脂被覆アルミペーストを使用し、表 1 に示す塗料配合にて、耐アルカリ性評
価用のメタリック塗料を調製する。

表1 塗料配合（重量部）

樹脂被覆アルミペースト (不揮発分換算)	9
シンナー*1	40
アクリル樹脂*2	100
硝化綿樹脂溶液*3	50

5

*1 酢酸ブチル（30部）、トルエン（45部）

10

イソプロピルアルコール（20部）、

エチルセロソルブ（5部）を混合したもの

15

*2 アクリディックA-166（不揮発分：45%）

（大日本インキ化学（株）製、常乾型アクリル樹脂）

20

*3 LIG 1/2（不揮発分70%）

（旭化成工業（株）製、工業用硝化綿）

25

をシンナー*1で不揮発分が16%になるように調製したもの。

該塗料の粘度を上記表1に示したシンナーを用いて13秒（F C # 4、20°C）に調整し、ABS樹脂板に膜厚が10μになるように吹き付け塗装した。その後50°Cで30分乾燥し、評価用塗板を作製する。

20

(2) 耐アルカリ性の測定

上記塗板の下半分を2.5N-NaOH水溶液を入れたビーカーに浸漬し、20°Cで24時間放置する。試験後の塗板を水洗、乾燥したのち、浸漬部と未浸漬部を、JIS-Z-8722(1982)の条件d(8-d法)により測色し、JIS-Z-8730(1980)の6.3.2により色差ΔEを求める。

25

(3) 光沢保持率

上記塗板について、光沢計を用いて60度光沢（入射角、反射角とも60度）を測定する。未処理アルミペーストの60度光沢をG、樹脂被覆アルミペーストの60度光沢をG' とし、光沢保持率Rを下式によって求める。

$$R = (G' / G) \times 100$$

(4) 吸油量

樹脂被覆アルミペーストを105°Cで3時間加熱処理したものを試料とし、JIS K 6221-1982のB法（へら練り法）に従いジブチルフタレートを用いて測定する。

(5) 比表面積

5 アセトン置換によってアルミペーストの溶剤を除去してパウダー状になったサンプルの表面を BET 1 点式比表面積計（島津フローソープ 2300）により測定する。

実施例 1

容積 1 リットルの四つ口フラスコに、アルミペースト（旭化成工業株式会社製
10 MG-51、金属分 67%）75 g およびミネラルスピリット 300 g を加え、
窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を 80°C に昇温した。次いで、アクリル酸 0.375 g を添加し 80°C で 30 分攪拌を続けた。次にトリメチロールプロパントリメタクリレート 2.5 g とジートリメチロールプロパンテトラアクリレート（官能基当たりの分子量 116.5）1.0 g と 2,2'-アゾビス-
15 2,4-ジメチルバレノニトリル 0.35 g をミネラルスピリット 19 g に溶解させ、その溶液を定量ポンプにより約 0.13 g/min の速度で 3 時間かけて添加し、その後系内の温度を 80°C に保ちながら合計 6 時間重合した。この時点でサンプリングした液中のトリメチロールプロパントリメタアクリレートの未反応量をガスクロマトグラフィで分析したところ、添加量の 99.5% 以上が
20 反応していた。重合終了後、スラリーを濾過し、樹脂被覆アルミペーストを得た。このペーストの不揮発分（JIS-K-5910による）は、65.0 重量% であった。アルミニウム金属分 100 重量部に対する樹脂被覆量は 8.3 重量部であった。この結果から、アクリル酸、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジートリメチロールプロパンテトラアクリレート、2,2'-アゾビス-2,
25 4-ジメチルバレノニトリルの 98% 以上がアルミニウム表面上に付着したものと推定される。

実施例 2

実施例 1 で用いたトリメチロールプロパントリメタクリレートとジートリメチロールプロパンテトラアクリレートの代わりにトリメチロールプロパントリメタ

クリレート 3. 5 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作製した。

実施例 3

容積 1 リットルの四つ口フラスコに、アルミペースト（旭化成工業株式会社製 MG-51、金属分 67%）75 g およびミネラルスピリット 300 g を加え、窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を 60 °C に昇温した。次いで、アクリル酸を 0.375 g を添加し、60 °C で 30 分攪拌を続けた。次にトリメチロールプロパントリアクリレート 6.4 g とジーペンタエリスリトルヘキサアクリレート（官能基当たりの分子量 96.3）1.6 g を系内に分散させた。次に 2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 0.8 g をミネラルスピリット 19 g に溶解させ、その溶液を定量ポンプにより約 0.08 g/min の速度で 4 時間かけて添加し、その後系内の温度を 60 °C に保ちながら合計 7 時間重合した。重合終了後、スラリーを濾過し、樹脂被覆アルミペーストを得た。このペーストの不揮発分（JIS-K-5910による）は、60.0 重量% であった。アルミニウム金属分 100 重量部に対する樹脂被覆量は 18.2 重量部であった。この結果から、アクリル酸、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジーペンタエリスリトルヘキサアクリレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメルバレロニトリルの 99% 以上がアルミニウム表面上に付着したものと推定される。

実施例 4

容積 1 リットルの四つ口フラスコに、アルミペースト（旭化成工業株式会社製 MG-51、金属分 67%）75 g およびミネラルスピリット 300 g を加え、窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を 70 °C に昇温した。次いで、アクリル酸 0.4 g を添加し、80 °C で 30 分攪拌を続けた。次に 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 0.5 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート 3.0 g、ペンタエリスリトルテトラアクリレート（官能基当たりの分子量 88）1.5 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g をミネラルスピリット 38 g に溶解させ、その溶液を定量ポンプにより約 0.24 g/min の速度で 3 時間かけて添加し、その後系内の温度を 80 °C に保ちながら合計 6 時間重合した。

重合終了後、スラリーを濾過し、樹脂被覆アルミペーストを得た。このペーストの不揮発分（JIS-K-5910による）は、62.0重量%であった。アルミニウム金属分100重量部に対する樹脂被覆量は11.6重量部であった。この結果から、アクリル酸、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、2,2'-アゾビス-2-イソブチロニトリルの98%以上がアルミニウム表面上に付着したものと推定される。

実施例5

実施例1と同様にして、トリメチロールプロパントリメタアクリレートを10 1.0g、ジートリメチロールプロパンテトラアクリレートを2.5gとした以外は実施例1と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作成した。このペーストの不揮発分（JIS-K-5910による）は60.0%であった。

実施例6

実施例1と同様にして、トリメチロールプロパントリメタアクリレート2.5 15 g、ジートリメチロールプロパンテトラアクリレート1.0g、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.35gをミネラルスピリット19gに溶解させた溶液を定量ポンプにより約0.32g/minの速度で1.2時間かけて添加した以外は実施例1と同様にして、樹脂被覆アルミペーストを作成した。このペーストの不揮発分（JIS-K-5910による）は65.0%であった。

実施例7

容積2リットルの四つ口フラスコに、アルミペースト（旭化成工業株式会社製 MG-51、金属分67%）150gおよび2-プロピルアルコール600gを加え、窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を70°Cに昇温した。次いで、ビニルトリメトキシシラン7gと精製水7gを加え、5時間攪拌した。次にスラリーをろ過し、ミネラルスピリットでよく洗浄した。このようにして得られたペースト75gとミネラルスピリット300gを容積1リットルの四つ口フラスコに加え、窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を80°Cに昇温した。次にトリメチロールプロパントリメタクリレート2.5gとジートリメチロールプロパンテトラアクリレート1.0gと2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレ

ロニトリル0.35 gをミネラルスピリット19 gに溶解させ、その溶液を定量ポンプにより約0.13 g/min. の速度で3時間かけて添加し、その後系内の温度を80°Cに保ちながら合計6時間重合した。重合終了後、スラリーを濾過し、樹脂被覆アルミペーストを得た。このペーストの不揮発分 (JIS-K-5910による) は、65.0重量%であった。アルミニウム金属分100重量部に対する樹脂被覆量は8.3重量部であった。この結果から、ビニルトリメチキシシラン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレニトリルの98%以上がアルミニウム表面上に付着したものと推定される。

10 実施例 8

実施例1のアクリル酸を2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート(大八化学製、MR-200)に変える以外同様にして、樹脂被覆アルミペーストを得た。このペーストの不揮発分 (JIS-K-5910による) は、65.0重量%であった。この結果から、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレニトリルの98%以上がアルミニウム表面上に付着したものと推定される。

比較例 1

実施例1のポンプによる連続追加添加操作をせずに、単量体(B)、重合開始剤を一括して添加したこと以外は実施例1と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作製した。

比較例 2

実施例2のポンプによる連続追加添加操作をせずに、単量体(B)、重合開始剤を一括して添加したこと以外は実施例2と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作製した。

比較例 3

実施例1と同様にして、トリメチロールプロパントリメタアクリレートを2.5 g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートを1.0 gと2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレニトリル0.35 gをミネラルスピ

リット 1 9 g に溶解させた溶液を定量ポンプにより約 0. 76 g / m i n の速度で 0. 5 時間かけて添加した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂被覆アルミペーストを作製した。このペーストの不揮発分 (J I S - K - 5 9 1 0 による) は 60. 0 % であった。

5 比較例 4

実施例 1において、アクリル酸の代わりにビニルトリメトキシシラン 0. 88 g、リン酸 0. 06 g、水 0. 06 g および 2-ブタノール 1. 00 g を用い、トリメチロールプロパントリメタアクリレートとジートリメチロールプロパンテトラアクリレートの代わりにトリメチロールプロパントリメタアクリレート 10 3. 5 g を用い、トリメチロールプロパントリメタアクリレートをミネラルスピリット 1 9 g に溶解させた溶液を定量ポンプにより約 0. 78 g / m i n の速度で 0. 5 時間かけて添加した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂被覆アルミペーストを作製した。このペーストの不揮発分 (J I S - K - 5 9 1 0 による) は 60. 0 % であった。

15 比較例 5

比較例 4において、定量ポンプによる連続追加添加をせずにトリメチロールプロパントリメタアクリレートをミネラルスピリット 1 9 g に溶解させた溶液を一括して添加した以外は比較例 4 と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作製した。このペーストの不揮発分 (J I S - K - 5 9 1 0 による) は 60. 0 % であった。

20 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 5 のペースト性能を表 2 に示す。

表 2 中、多官能单量体配合率は、ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する单量体総量中にラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する单量体が含まれる率 (重量比) を示す。

表2 ベースト性能

	多官能単量体 ^{*1} 配合率(%)	フィード時間 ^{*2} (%)	吸油量 (g/g)	水系塗料中の 貯蔵安定性 ^{*3}	耐アルカリ性 ΔE(8-d法)	光沢保持率 (%)
5	実施例 1	29	50	1.42	○	0.7
	実施例 2	0	50	1.61	○	1.7
	実施例 3	20	57	1.56	○	0.2
	実施例 4	33	50	1.45	○	0.3
	実施例 5	71	50	1.70	○	2.0
10	実施例 6	29	20	1.60	○	1.0
	実施例 7	29	50	1.31	○	0.2
	実施例 8	29	50	1.41	○	0.6
	比較例 1	29	0	1.82	×	2.5
	比較例 2	0	0	1.90	×	3.0
15	比較例 3	29	8	1.84	×	2.3
	比較例 4	0	7	1.44	○	15.0
	比較例 5	0	0	1.44	○	17.0
						88

* 1 ラジカル重合性=重結合を 4 個以上有する単量体

* 2 成分(B) 及び／又は成分(C) のフィード時間が重合時間に占めるパーセント

* 3 水系塗料中の貯蔵安定性

○: ガス発生量 10 (cc/g) 以下

×: ガス発生量 10 (cc/g) 超過

実施例 9

実施例 1 で得られた樹脂被覆アルミペーストと比較例 2 で得た樹脂被覆アルミペースト、未樹脂被覆処理アルミペースト (MG-51 : 旭化成工業株式会社製)、およびフッ素樹脂を使用し、表 3 の塗料配合により塗料化後、エアースプレー塗装で膜厚が 30 μ になるようにアルミ板 (1 × 70 × 150 mm) に塗装した。その後、100 °C で 30 分間乾燥してフッ素樹脂系のメタリック塗膜を作製した。

表 3 塗料配合（重量部）

5	ルミフロン LF 200 *1	100
	アルミペースト（不揮発分 100 %として）	10.2
	デュラネート TPA-100 *2	7.8
	シンナー *3	150
	合 計	268.0

* 1 …旭硝子（株）製

* 2 …旭化成工業（株）製

10 * 3 …トルエン／キシレン／酢酸エチル／酢酸ブチルの重量

比 = 30 / 20 / 20 / 30

このメタリック塗膜を用いて 20 °Cでの耐薬品性スポット試験を 10 日間実施後、塗膜の変色度合いを評価した。また、同じ塗膜でサンシャインウェザオメーター（SWOM）による 3000 時間の暴露試験を行った。なお、耐薬品性に用いた薬品は、各々 10 % 塩酸、10 % NaOH、10 % 硫酸の水溶液とした。その結果を表 4 に示した。

表 4 塗膜の変色度合評価

アルミペースト の種類	塗膜の変色度合			
	10% 塩酸 スポット試験	10% NaOH スポット試験	10% 硫酸 スポット試験	サンシャイン ウェザオメーター試験
実施例 1 樹脂被覆アルミペースト	○	○	○	○
比較例 2 樹脂被覆アルミペースト	△	△	○	△
MG-51(未処理アルミペースト)	×	×	×	△

○ : 変色なし

△ : やや変色が認められる

× : 大きな変色が認められる

その結果、本発明の実施例 1 の樹脂被覆アルミペーストを使用した塗膜は耐薬品性試験において塗膜に全く変化が認められなかった。また、サンシャインウェザオメーターによる試験においても、本発明の実施例 1 の樹脂被覆アルミペース

トを使用した塗膜は塗膜外観の変化はほとんど認められず、優れた耐候性を示した。

実施例 10

樹脂系をフッ化ビニリデン型フッ素樹脂を使用し表 5 の塗料配合により塗料化
5 後、バーコーターで膜厚 30 μ になるようにアルミ板に塗装し、さらに 240 °C
で 5 分間乾燥して塗膜を作製した。実施例 9 と同様に耐薬品性スポット試験を実
施した。その結果、実施例 1 の樹脂被覆アルミペーストを使用した塗膜は、実施
例 9 と同様に極めて優れた耐薬品性を示した。

表 5 塗料配合（重量部）

10

パラロイド B-44 *1	15.2
アルミペースト（不揮発分 100 % として）	9.2
シンナー *2	120.0
ネオフロン VDF VP-850 *3	45.6
合 計	190.0

15

* 1 … ローム・アンド・ハース社製

* 2 … イソロング/ジメチルフタレート/トルエン/イソブチルアセテート/エチルアセテートの重量比

$$= 45 / 24 / 15 / 8 / 8$$

* 3 … ダイキン工業（株）製

20 実施例 11

実施例 1 の樹脂被覆アルミペーストと比較例 2 の樹脂被覆アルミペーストを用
い、表 6 の塗料配合にてアクリル系の塗料を作製後、実施例 10 と同様に膜厚が
30 μ になるように ABS 樹脂板にエアースプレー塗装した。室温で 24 時間乾
燥後、塗膜の 60 度光沢を測定した結果、実施例 1 の樹脂被覆アルミペーストを
25 使用した塗膜は 65 % と高い光沢を示したが、比較例 2 の樹脂被覆アルミペース
トを使用した塗膜の光沢は、53 % であった。

表 6 塗料配合（重量部）

アクリディックA-801 ^{*1}	100
アルミペースト（不揮発分100%として）	5
デュラネートTPA-100	16.2
シンナー ^{*2}	120
触媒（ジブチルチンドラウレート）	1.0
合 計	242.2

* 1 …大日本インキ化学（株）製

* 2 …酢酸エチル/酢酸ガル/トルエン/キシレン/プロピルメトキシアセテート の重量比

$$= 20 / 30 / 30 / 15 / 5$$

実施例 1 2

実施例1～8、比較例1～5の樹脂被覆アルミペーストについて、表7の配合により水系塗料中の貯蔵安定性を評価した。200mlの三角フラスコに上記塗料100gを入れ、ゴム栓付きメスピペットを取り付け、50℃で24時間放置後のガス発生状態を上記の表2に示す。さらに、実施例1の樹脂被覆アルミペーストを用いて表7の配合により水性塗料を作製した後、エアースプレー塗装で膜厚30μになるようにアルミ板に塗装し、170℃で20分乾燥して塗膜を作製したところ、優れたメタリック感を有する塗膜が得られた。

表 7 塗料配合（重量部）

樹脂被覆金属顔料の金属分	2 8 2 1
水溶性アクリル樹脂（加熱残分=50%）*1	3 7 0
水溶性メラミン樹脂（加熱残分=50%）*2	1 0 0
純 水	4 9 1
合 計	3 7 8 2

* 1 アルマテックスWA-911（三井東圧化学(株)製）

に、ジメチルエタノールアミンを加え、pHを
9.5に調整したもの

* 2 サイメル350（三井サイテック(株)製）

実施例1 3

実施例1の樹脂被覆アルミペースト、比較例2の樹脂被覆アルミペースト、未樹脂被覆処理アルミペースト（MG-51：旭化成工業株式会社製）の比表面積を測定した。その結果を表8に示した。実施例1の樹脂被覆アルミペーストの比表面積は未樹脂被覆処理アルミペーストの1.9倍、比較例2では3.0倍となり、実施例1の樹脂被覆アルミペーストの方が高度に三次元架橋した樹脂で被覆されていると考えられる。

表 8 比表面積

	比表面積 (S) (m ² /g)	樹脂被覆アルミのS 未被覆処理アルミのS
実施例1	10.5	1.9
比較例2	16.3	3.0
MG-51	5.5	-

実施例1 4

実施例1で用いたアルミペーストをMH-8801（旭化成工業株式会社製、金属分65%）に変更した以外は実施例1と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作製した。得られた樹脂被覆アルミペーストを用い、耐アルカリ性を測定したところ、色差は△E=0.3で、優れた耐アルカリ性を示した。

比較例 6

比較例 2 で用いたアルミペーストを MH-8801 (旭化成工業株式会社製、金属分 65%) に変更した以外は比較例 2 と同様にして樹脂被覆アルミペーストを作製した。得られた樹脂被覆アルミペーストを用い、その耐アルカリ性を測定
5 したところ、色差は $\Delta E = 3.1$ であった。

実施例 15

実施例 14 の樹脂被覆アルミペースト、比較例 6 の樹脂被覆アルミペースト、未樹脂被覆処理アルミペースト (MH-8801 : 旭化成工業株式会社製) の比表面積を測定した。その結果を表 9 に示した。実施例 14 の樹脂被覆アルミペー
10 ストの比表面積は未処理アルミペーストの 1.5 倍、比較例 6 では 3.0 倍となり、実施例 13 の樹脂被覆アルミペーストの方が高度に三次元架橋した樹脂で被
覆されていると考えられる。

表 9 比表面積

15

	比表面積 (S) (m ² /g)	樹脂被覆アルミの S 未被覆処理アルミの S
実施例 14	14.2	1.5
比較例 6	28.5	3.0
MH-8801	9.5	-

20 本発明の樹脂被覆金属顔料は、架橋密度の高い樹脂で被覆されているため、耐薬品性、耐候性および貯蔵安定性に優れる。また比表面積が小さく吸油量が小さいため、樹脂被覆に起因する光沢の低下を最小限に抑えることができる。

これらの理由から本発明の樹脂被覆金属顔料はメタリック塗料用、印刷インキ用、プラスチック練り込み用途に好適に使用できる。

25 また、本発明のメタリック塗料は優れた耐候性を有するため、耐久性を要求される自動車のボディーやバンパー、サイドミラー等の部品、瓦、屋根、壁等の建築外装、家電等の分野に好適に使用できる。

請 求 の 範 囲

1. (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、および／または、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸モノまたはジエステル、および／また
5 たは、ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも一種と、(B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体と、(C) 重合開始剤とを用い、先ず、(A) を添加し金属顔料を処理した後、(B) と(C) の少なくとも一方を徐々に追加添加して重合した樹脂層を表面に形成した樹脂被覆金属顔料。
2. (B) のラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体として、ラジカ
10 ル重合性二重結合を 3 個有する単量体とラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体を併用し、ラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体の量が重量比で 10 ~ 60 %である請求項 1 に記載の樹脂被覆金属顔料。
3. (B) と(C) の少なくとも一方を重合時間の 20 %以上の時間をかけて追
15 加添加する請求項 1 又は 2 に記載の樹脂被覆金属顔料。
4. ラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体の官能基あたりの分子量が 30 以上 200 以下である請求項 1 ないし 3 に記載の樹脂被覆金属顔料。
5. 耐アルカリ性が 2.0 以下である請求項 1 ないし 4 に記載の樹脂被覆金
20 属顔料。
6. 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の樹脂被覆金属顔料を含むメタリック塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl⁶ C09C1/62, C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl⁶ C09C1/62-66, C09C3/00-12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-45544, B2 (Toyo Aluminium K.K.), July 27, 1992 (27. 07. 92), Claim; page 2, column 4, lines 2 to 21; example (Family: none)	1, 3, 5, 6
X	JP, 1-49746, B2 (Asahi Kasei Metals Co., Ltd.), October 25, 1989 (25. 10. 89), Claim; page 2, column 4, line 42 to page 4, column 7, line 35; example (Family: none)	1 - 6
X	JP, 6-92546, B2 (Showa Aluminum Powder K.K.), November 16, 1994 (16. 11. 94), Claim; page 2, column 4, lines 36 to 41; page 4, column 8, lines 3 to 47; example & US, 5037375, A	1 - 6
X	JP, 59-224102, A (Ricoh Co., Ltd.), December 17, 1984 (17. 12. 84), Claim; page 3, upper left column, line 13 to page 5, upper right column, line 9; example & US, 4620987, A	1 - 6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 22, 1996 (22. 08. 96)Date of mailing of the international search report
September 3, 1996 (03. 09. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-20578, A (Asahi Kasei Metals Co., Ltd.), January 24, 1992 (24. 01. 92) Claim; example (Family: none)	1 - 6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/01450

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C09C1/62, C09C3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C09C1/62-66, C09C3/00-12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-45544, B2(東洋アルミニウム株式会社) 27. 7月. 1992 (27. 07. 92), 特許請求の範囲、第2頁第4欄第2行目—第21行目、実施例(ファミリーなし)	1, 3, 5, 6
X	JP, 1-49746, B2(旭化成メタルズ株式会社) 25. 10月. 1989 (25. 10. 89), 特許請求の範囲、第2頁第4欄第42行目—第4頁第7欄第35行目、実施例(ファミリーなし)	1-6
X	JP, 6-92546, B2(昭和アルミパウダー株式会社) 16. 11月. 1994 (16. 11. 94), 特許請求の範囲、第2頁第4欄第36行目—第41行目、第4頁第8欄第3行目—第47行目、実施例&US, 5037375, A	1-6
X	JP, 59-224102, A(株式会社リコー) 17. 12月. 1984 (17. 12. 84), 特許請求の範囲、第3頁左上欄第13行目—第5頁右上欄第9行目、実施例&US, 4620987, A	1-6
A	JP, 4-20578, A(旭化成メタルズ株式会社) 24. 1月. 1992 (2)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22. 08. 96	国際調査報告の発送日	03.09.96
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 富士良宏 印	4J 8830

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	4. 01. 92), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	